

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-027968
(43)Date of publication of application : 14.02.1984

(51)Int.CI. C09D 3/72
C08J 7/04

(21)Application number : 57-138764 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 10.08.1982 (72)Inventor : MORITA TOSHIAKI
SAKAMOTO HIROSHI
MURAKAMI YOICHI

(54) COATING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. capable of yielding a coating excellent in prolonged adhesion and solvent resistance to polyolefinic substrates, by incorporating a particular chlorinated polyolefin-modified graft acrylic copolymer and an isocyanate compd.

CONSTITUTION: A coating compsn. which contains an isocyanate compd. and a chlorinated polyolefin-modified acrylic copolymer contg. hydroxyl groups, obtained by copolymn., in the presence of a chlorinated polyolefin (a) with a degree of chlorination of 50wt% or lower, of a vinyl monomeric mixture (b) comprising 1W40wt% hydroxyl group-contg. monomer (b-1), 10W99wt% (meth)acrylate (b-2), and 0W50wt% other monomers copolymerizable therewith (b-3) at a rate of monomeric mixture (b)/ chlorinated polyolefin (a) of 90/10W10/90 (wt. ratio in solid content).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-27968

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 3/72
C 08 J 7/04

識別記号
C E S

序内整理番号
6516-4 J
7446-4 F

⑪公開 昭和59年(1984)2月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑩塗料用樹脂組成物

⑪特願 昭57-138764
⑫出願 昭57(1982)8月10日
⑬発明者 森田俊明
堺市浜寺元町1-66
⑭発明者 阪本浩
奈良県生駒郡斑鳩町興留9-3

- 5

⑬発明者 村上陽一
大阪府泉南郡熊取町大久保920
-110
⑭出願人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58
号

明細書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 50重量%以下なる塗素化弾の塗素化ポリオレフィン(a)の存在下に、
水酸基含有單量体(b-1)の1~40重量%、
(メタ)アクリル酸エステル(b-2)の10~
99重量%および
その他の共重合可能な單量体(b-3)の0~50
重量%から成るビニル系單量体混合物(1)を、
單量体混合物(1)/塗素化ポリオレフィン(a)=90/
10~10/90(固形分重量比)なる割合で共重合さ
せて得られる塗素化ポリオレフィン弾性水酸基含
有アクリル系共重合体と、

(B) イソシアネート化合物

とを必須の成分として含んで成る、ポリオレフィン系基材に対して付着性良好な塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関するものである。特に塗素化ポリオレフィン弾性アクリル系グラフト共重合体とイソシアネート系化合物との組合せによる塗料用樹脂組成物に関するものである。

必須の成分として含んで成る、未処理ポリオレフィン成形品またはフィルムなどのポリオレフィン系基材に対してプライマーとしての機能と、ワンコートでも使用することができる付着性および耐溶剤性とが良好な塗料用樹脂組成物に関するものである。

従来のアルキド樹脂、アクリル樹脂およびエポキシ樹脂などで形成される塗料は、極性が小さい結晶性のポリオレフィンから得られる成形品またはフィルムなどのポリオレフィン系基材に対しては殆ど付着性を有していない。

かかるポリオレフィン系基材に塗装する方法としては、プライマーとして、たとえばアクリル・ポリプロピレンの無水マレイン酸対応性物またはエチレン-プロピレン共重合体のマレイン酸対応性物などが提示されている。

しかし、これらの対応性物はポリオレフィン系基材に對する付着性はよいが、トップコートとの層間付着性が悪く、しかもクリヤー塗料として使用した場合には、塗膜が白潤するし、かつ、顔料分散性が著しく悪いといった欠点がある。

また、塗素化ポリオレフィンそれ自体をプライマーとして用い、トップコートにアクリル樹脂などを使用する方法も知られてはいるが、こうした方法はトップコートとの層間付着性、耐溶剤性および長期に亘る耐久付着性が低下す

るといった欠点がある。

さらに、塗墨化ポリオレフィンそれ自体をトップコートとして用いることも知られてはいるが、塗膜の硬度および耐溶剤性などが著しく悪くなり、実用性に乏しいといった欠点がある。

ところで、かかるポリオレフィン系基材に対して長期の付着性およびトップコートとの層間付着性を保持し、しかも耐溶剤性および硬度などの塗膜性能を改善せしめた塗料用樹脂組成物とては、塗墨化ポリオレフィンとアクリル系共重合体とから成る組成物が有効であるが、かかる組成物は次のような問題を包含している。

すなわち、塗墨化率が50重量%以下、単に%と略記する。)以上になると、塗墨化ポリオレフィンとアクリル系共重合体との相溶性はよくなるが、形成される塗膜の付着性および耐溶剤性が低下するために、実用的な使用は至極困難であるといえる。

一方、この付着性を向上させるためには塗墨化率が50%以下、たとえば35%近辺の塗墨化ポリオレフィンを用いることにより、付着性の向上も可能ではあるが、他において、アクリル系共重合体との相溶性が欠如して塗料の安定性は極めて悪くなり、やはり実用的使用は困難となる。

しかるに、本発明者らは上述した如き種々の欠点の存在

に鑑みて、塗墨化率50%以下の塗墨化ポリオレフィン変性アクリル系共重合体とイソシアネート化合物との相溶性を良化させるべく朝日研究の結果、水酸基含有單量体と(メタ)アクリル酸エステルとを必須の成分化合物とするビニル系單量体混合物を、塗墨化ポリオレフィンの存在下に共重合させることにより得られる塗墨化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル系共重合体を使用した処、当の相溶性が極めて優れ、しかもポリオレフィン系基材に対する長期の付着性および耐溶剤性に優れた塗膜物性をもった塗料が得られることを見出すべくして、本発明を完成させることに到了。

すなわち、本発明は50%以下なる塗墨化率の塗墨化ポリオレフィンの存在下に、水酸基含有單量体(b-1)の1~40重量%、(メタ)アクリル酸エステル(b-2)の10~99重量%およびその他の共重合可能な單量体(b-3)の0~50重量%から成るビニル系單量体混合物例を、單量体混合物例/塗墨化ポリオレフィン例=90/10~10/90(固形分重量比)なる割合で共重合させて得られる塗墨化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル系共重合体(以下、塗墨化ポリオレフィン変性物(A)と略記する。)と、イソシアネート化合物(B)とを必須の成分として含んで成る塗料用樹脂組成物を提供するものである。

ここで、上記水酸基含有單量体(b-1)として代表的なものにはβ-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシソプロピル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどがある。

また、前記(メタ)アクリル酸エステル(b-2)として代表的なものには、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどがある。

さらに、前記その他の共重合可能な單量体(b-3)として代表的なものにはステレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアマイド、ダイアセトンアクリルアマイド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、またはジブチルマレート、ジメチルマレートもしくはジブチルイタコネートの如き不飽和二塗基酸のジエステル類などがある。

このほかに、酸基やグリシジル基などの官能基を含有する單量体を一部併用することも差し支えなく、かかる單量体の代表的なものとしてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、グリシジルアクリレート、グリシジ

ルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレートなどである。

他方、前記塗墨化ポリオレフィン例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンゼンなどのα-オレフィンの單独重合体もしくは共重合体またはこれらのα-オレフィンと他の單量体との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル、エチレン-ブタジエン、エチレン-アクリル酸エステルの如き共重合体を塗墨化せしめたものが供せられるが、塗墨化ポリエチレン、塗墨化ポリブタジエン、塗墨化エチレン-ブタジエン共重合体、塗墨化エチレン-酢酸ビニル共重合体などが好適である。

また、この塗墨化ポリオレフィン例としてはその塗墨化率が50%以下のものを用いるのが好ましく、この塗墨化率が50%を越すとポリオレフィン系基材に対する付着性が低下するようになるから好ましくなく、当該塗墨化率は付着性、可溶性および硬度などの塗膜性能を考慮して決定され、15~40%なる範囲のものが最も均衡ある塗膜性能の塗料を与えるので特に好ましい。

本発明組成物を得るに当って用いられる前記塗墨化ポリオレフィン変性物(A)は、以上に記述された(b-1)と(b-2)との、さらには(b-3)との單量体混合物

(b)を塩素化ポリオレフィン(a)の存在下に共重合せしめて得られるものであるが、このさいの單體混合物(b)/塩素化ポリオレフィン(a)なる固形分重量比を90/10~10/90、好ましくは85/15~60/40とするのがよい。

塩素化ポリオレフィン(a)が少なくなるとポリオレフィン系基材に対する付着性が低下することになるし、逆に多くなりすぎると塗料の耐溶剤性が著しく低下することになるので、いずれも好ましくない。

また、かかる塩素化ポリオレフィン変性物(A)を得るに当っては公知慣用の重合手段がそのまま採用できるが、その一例を示すならば60~100℃の重合温度で、ラジカルを発生する重合開始剤、たとえばベンゾイルパーオキシドまたはアゾビスイソブチロニトリルを用いて溶液重合を行うことにより達せられる。

本発明組成物を得るに当って用いられる前記イソシアネート化合物として代表的なものにはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート類や、これらのジイソシアネート類と多価アルコール類との付加体などがあるが、より好ましくは、ビューレット構造を有するヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体としての「デュラネート24A-100」(旭化成工業製品)や「テスモジュールN」

(西ドイツ国バイエル社製品)など、あるいはヘキサメチレンジイソシアネートとシアヌル酸との付加体としての「コロネートEB」(日本ポリウレタン工業製品)などである。

而して、本発明組成物は前記したそれぞれ塩素化ポリオレフィン変性物(A)とイソシアネート化合物(B)とを必須の成分として含んで成るものであるが、これら必須の成分の配合量は、(B)成分中におけるイソシアネート基數/(A)成分中における水酸基數なる比が0.5/1~1.2/1の範囲となるような割合が好ましく、この範囲をはずれると耐溶剤性および耐候性に優れた塗膜が得られなくなる。

かくして得られた本発明の組成物は、優れた相溶性を有すると共に、長期に亘る付着性、トップコートとの層間付着性および耐溶剤性にも優れた耐候性能を有するものではあるが、さらに付着性を一層強化させるために、必要ならば未変性の塩素化ポリオレフィンを本発明組成物に添加してもよい。

本発明組成物はこのように優れたものであるから、種々のポリオレフィン系基材への塗装用組成物として広範囲に利用できるものであり、たとえばポリオレフィン成形品に対する塗装においてプライマーとして用いてもよいし、ま

た種々の構造物に対してトップコートとして用いてもよい。

あるいは、ポリオレフィン製フィルムの印刷適性向上のためにプライマーとして用いてもよいし、一部印刷インキ用のバインダーとして用いてもよい。

本発明組成物は、このようにポリオレフィン系基材、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンゼンなどのオーオレフィンの單独重合体もしくは共重合体またはこれらのオーオレフィンと他のビニル系單體と共重合体の成形品もしくはフィルムまたはその他の各種基材への塗装に適用できるものであり、とくに酸化チタン、タルク、またはシリカなどの如き各種の充填剤が配合されたポリオレフィン製成形品に対して優れた付着性を示すものである。

本発明の塗料用組成物はクリヤーの主塗装用に供されてもよいし、顔料またはレベリング剤を配合させてエナメル塗料として供されてもよい。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、部および%は特に断りのない限りはすべて重量基準であるものとする。

参考例1 (塩素化ポリオレフィン変性物(A)の調製例)

攪拌機および冷却器を具え付けた反応器に、「ハードレン14-LLB」(東洋化成工業製の塩素化ポリオレフィン;

塩素化率=28%、固形分含有率=30%)の50部およびトルエンの80部を仕込んで器内温度を80℃に昇温し、そこへメチルメタクリレート70部、イソブチルメタクリレート9部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート5部およびメタクリル酸1部から成るビニル系單體混合物と、35部のトルエンに0.4部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物とを3時間に亘って滴下させ、以後も同温度に10時間保持させて固形分含有率(以下、NVと略記する。)40.8%なる塩素化ポリオレフィン変性物(A-1)を得た。

参考例2 (同 上)

塩素化ポリオレフィンの使用量を66.6部に変更させる一方、メチルメタクリレートの量を65部に変更し、かつ、23.4部のトルエンに0.5部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を用いるように変更させた以外は、参考例1と同様にしてNV40.2%なる塩素化ポリオレフィン変性物(A-2)を得た。

参考例3 (同 上)

メチルメタクリレートおよびβ-ヒドロキシエチルメタクリレートの量を60部および10部に変更させる一方、30部のトルエンに0.4部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を用いるように変更させた以外は、參

考例 1 と同様にして N V 4.05 % なる塊状化ポリオレフィン変性物 (A-3) を得た。

参考例 4 (同上)

「ハードレン14 LLB」の代りに、37.5部の「スーパークロン 507」（山陽樹脂パルプ印製の塩基化ポリプロピレン；塩基化率=60%；NV=40%）を用いる一方、47.5部のトルエンに0.4部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を用いるように変更させた以外は、参考例1と同様にしてNV 40.5%なる比較対照用の塩基化ポリオレフィン（A'-1）を得た。

参考例 5 (同上)

β -ヒドロキシエチルメタクリレートの代りに、同量のアクリロニトリルを使用するように変更させた以外は、参考例3と同様にして N V 4 0.8 %なる比較対照用の塩素化ポリオレフィン変形物 (A' - 2) を得た。

実施例 1～4 および比較例 1、2

第1表に記載されるような配合割合で、塩基化ポリオレフィン変性物と酸化チタンとをサンドミルで練肉したのち、イソシアネート化合物を配合し、シンナーで岩田カップで15秒となるように粘度調節を行って各種の飲料を調製した。

次いで、これらの各醸料を各別に「ノーブレン BC-3B」

(三亜油化鉛のポリプロピレン) から製した厚さ 3 μ のシートにスプレー塗装し、かかるのち 80°C で 30 分間強制乾燥せしめた。

これらの各鉛料のポリオレフィン系基材に対する付着性（初期付着性）と、これら各塗膜を6ヶ月間放置させたのちのゴバン目テスト（耐久付着性）と、各塗膜の耐ガソリン性および耐アルコール性とを、まとめて簡表に示す。

A hand-drawn sketch of a curve on a white background. The curve starts at the bottom left, goes up and to the right, then turns sharply upwards and to the right again, forming a large loop.

| 実施割合 | | 比較 | | | | |
|------|--------------------|------|---------|-----|--------|--------|
| 空 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| 空 | 皆無化ボリオレフイン (A - 1) | 100 | | | 100 | |
| 料 | " (A - 2) | 100 | | | | |
| 料 | " (A - 3) | 100 | | | | |
| 量 | " (A' - 1) | | | | 100 | |
| 量 | " (A' - 2) | | | | | 100 |
| 合 | 「デュテコート24-A-100」 | 2.7 | | 5.4 | | 2.7 |
| 合 | 「ロホートEH」 | | 3.0 | | 3.0 | |
| (部) | 「タイベータクR-820」* | | 2.8.4 | | | 2.8.4 |
| 壁 | 付 | 切羽 | 100/100 | | 30/100 | 70/100 |
| 壁 | 付 | 6ヶ月後 | 100/100 | | 0/100 | 0/100 |
| 性 | 耐ガソリニン性 | | 序 | | 風 | 不良 |
| 能 | 耐アルコール性 | | 良 | | 良 | 良 |

第1表の結果からも明らかのように、本発明組成物はボリオレフィン系基材に対する付着性（初期付着性）も良好であり、しかも本発明組成物を用いて得られた塗膜はその6ヶ月放置後におけるゴパン目テスト（耐久付着性）も良好であって耐久付着性が保持されており、かつ、塗膜の耐ガソリン性および耐アルコール性も良好であることが知られる。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社